

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-076411

(43)Date of publication of application : 09.05.1983

(51)Int.Cl.

C08F212/36

(21)Application number : 56-174989

(71)Applicant : HIGASHIMURA TOSHINOBU

(22)Date of filing : 31.10.1981

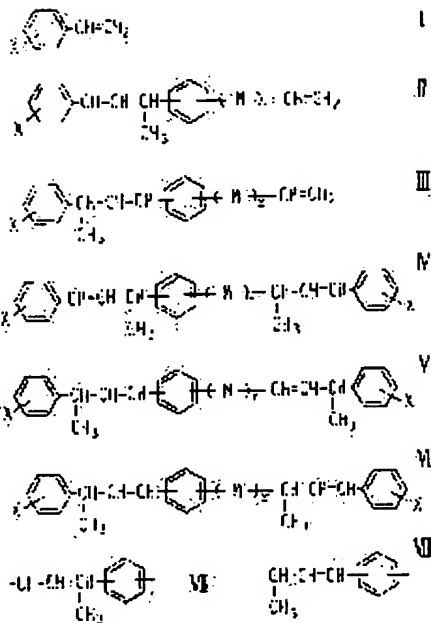
(72)Inventor : HIGASHIMURA TOSHINOBU
HASEGAWA HIROSHI
AOSHIMA SADATO

(54) POLYDIVINYLBENZENE COPOLYMER AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain titled linear polymer or oligomer carrying terminal styrene, suitable as an intermediate, by carrying-out copolymerization between divinylbenzene and a styrene monomer in the presence of a sulfonate anion or a perchloric acid anion.

CONSTITUTION: The objective copolymer can be obtained by the copolymerization, at 20W150° C, between (A) divinylbenzene and (B) a styrene monomer of formula [X is (halogenated) alkyl, acyl(oxy), OH, halogen, etc.] in the presence of a sulfonate anion or a perchloric acid anion. The resultant copolymer consists of at least one or two sorts of components of formula II-VI (r is an integer: ≥ 0 ; M is expressed by formula VII or VIII).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—76411

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 212/36

識別記号

庁内整理番号
7016—4 J

④ 公開 昭和58年(1983)5月9日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑭ ポリジビニルベンゼン共重合体およびその製法

⑮ 特 願 昭56—174989

⑯ 出 願 昭56(1981)10月31日

特許法第30条第1項適用 昭和56年5月1日

発行社団法人高分子学会の高分子学会予稿集
に発表

⑰ 発 明 者 東村敏延

京都市左京区北白川伊織町35

⑱ 発 明 者 長谷川洋

大阪市都島区中野町3—1—22

⑲ 発 明 者 青島貞人

水戸市緑町3—3—9

⑳ 出 願 人 東村敏延

京都市左京区北白川伊織町35

㉑ 代 理 人 弁理士 前島肇

明 細 書

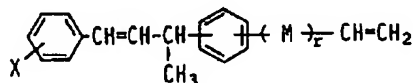
1. 発明の名称

ポリジビニルベンゼン共重合体およびその製法

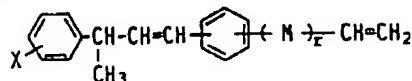
2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(I)から(V)で表わされる群から選ばれた1種または2種以上の化合物からなるポリジビニルベンゼン共重合体、

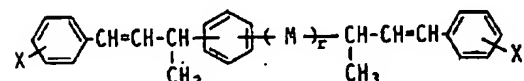
一般式(I)



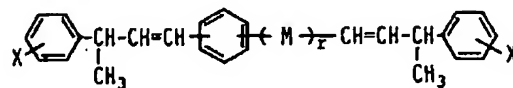
一般式(II)



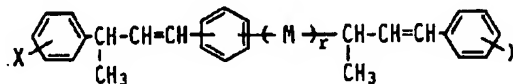
一般式(III)



一般式(IV)

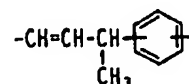


一般式(V)

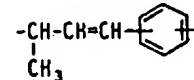


但し、上記一般式(I)から(V)において、Xは低級アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アシル基、アシルオキシ基、ヒドロキシ基もしくはハロゲン原子を要し、xは0以上の整数であり、かつx個のMは、それぞれ下記繰返し単位(A)または(B)である。

繰返し単位(A)

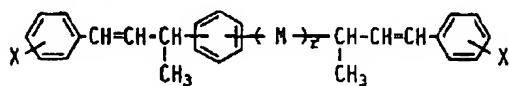


繰返し単位(B)

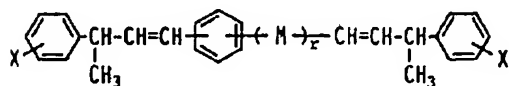


- (2) 前記ポリジビニルベンゼン共重合体中の二重結合が主としてトランス結合である特許請求の範囲第1項記載のポリジビニルベンゼン共重合体。
- (3) 前記ポリジビニルベンゼン共重合体中のジビニルベンゼン単位がp-置換ジビニルベンゼン単位および/またはm-置換ジビニルベンゼン単位である特許請求の範囲第1項または第2項記載のポリジビニルベンゼン共重合体。
- (4) 前記Xがメチル基である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体。
- (5) 前記Xがクロロメチル基である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体。
- (6) 前記Xがアセトキシ基である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体。
- (7) 前記Xが塩素原子である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体。

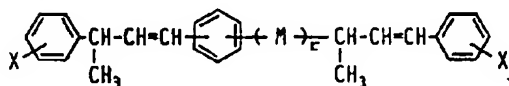
一般式(Ⅲ)



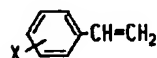
一般式(N)



一般式(V)



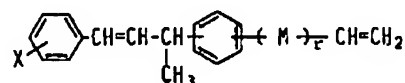
一般式(VI)



但し、上記一般式(I)から(VI)において、Xは低級アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アシル基、アシルオキシ基、ヒドロキシ基もしくはハロゲン原子を表わし、rは0以上の整数であり、かつr個のMは、それぞれ下記繰返し単位(A)また

- (8) 前記Xがアセチル基である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体。
- (9) スルホネートアニオンまたは過塩素酸アニオンの存在下に、 $-20^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$ において、ジビニルベンゼンを重合するに際し、下記一般式(VI)で示されるステレン類を共存させることを特徴とする、下記一般式(I)から(V)で表わされる群から選ばれた1種または2種以上の化合物からなるポリジビニルベンゼン共重合体の製法、

一般式(I)

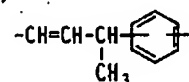


一般式(II)

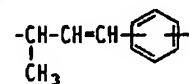


は(B)である。

繰返し単位(A)



繰返し単位(B)



- (10) 前記ポリジビニルベンゼン共重合体の二重結合が主としてトランス結合である特許請求の範囲第9項記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製法。
- (11) 前記ジビニルベンゼンがp-ジビニルベンゼンおよび/またはm-ジビニルベンゼンである特許請求の範囲第9項または第10項記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製法。
- (12) 前記一般式(VI)で示されるステレン類がメチルステレンである特許請求の範囲第9項ないし第11項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製法。
- (13) 前記一般式(VI)で示されるステレン類がクロロメチルステレンである特許請求の範囲第9項ない

し第11項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製法。

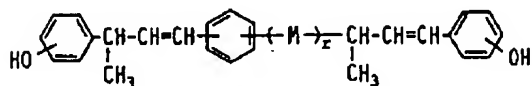
(14) 前記一般式(V)で示されるスチレン類がアセトキシスチレンである特許請求の範囲第9項ないし第11項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製法。

(15) 前記一般式(V)で示されるスチレン類がクロロスチレンである特許請求の範囲第9項ないし第11項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製法。

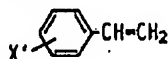
(16) 前記一般式(V)で示されるスチレン類がアセチルスチレンである特許請求の範囲第9項ないし第11項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製法。

(17) スルホネートアニオンまたは過塩素酸アニオンの存在下に、 $-20^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$ において、ジビニルベンゼンを重合するに際し、下記一般式(V')で示されるアシルオキシスチレンを共存させて得られたポリジビニルベンゼン共重合体を加水分解することを特徴とする下記一般式(I')から(V')で表

一般式(V')

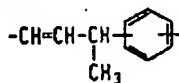


一般式(V')

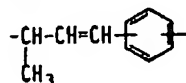


但し、上記一般式(I')から(V')において、X'はアシルオキシ基を要し、xは0以上の整数であり、かつx個のMは、それぞれ下記繰返し単位(A)または(B)である。

繰返し単位(A)



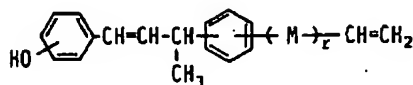
繰返し単位(B)



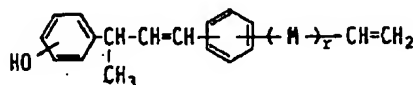
(18) 前記ポリジビニルベンゼン共重合体中の二重結合が主としてトランス結合である特許請求の範囲第17項記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製

法。わされる群から選ばれた1種または2種以上の化合物からなるポリジビニルベンゼン共重合体の製法、

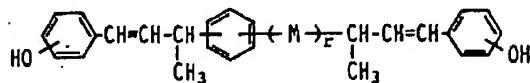
一般式(I')



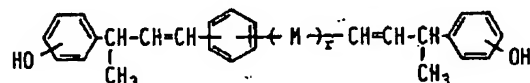
一般式(II')



一般式(III')



一般式(IV')



法。

(19) 前記ジビニルベンゼンがp-ジビニルベンゼンおよび/またはm-ジビニルベンゼンである特許請求の範囲第17項または第18項記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製法。

(20) 前記アシルオキシスチレンがアセトキシスチレンである特許請求の範囲第17項ないし第19項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製法。

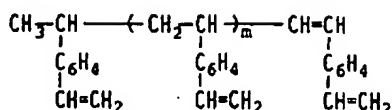
3. 発明の詳細な説明

本発明は、ジビニルベンゼンの末端にスチレン類を導入した鎖状ポリマーもしくはオリゴマーおよびその製造法に関するものである。

ジビニルベンゼンは、その分子中に2個のビニル基を有しているので、一般に重合により溶媒不溶性の橋かけ構造を持ったポリマーを生成することが知られている。従って、ジビニルベンゼンは他のモノマーとの共重合における橋かけ剤として用いられており、それ自体のホモポリマーあるいはオリゴマーとして知られているものは、次の一

般式(VI)で示される化合物およびその橋かけ構造化合物である。

一般式(VI)



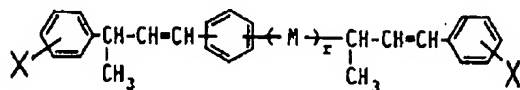
式中 m は 1 以上の整数である。

本発明者らは、先にスルホネートアニオンまたは過塩素酸アニオンの存在下にジビニルベンゼンを重合させることにより、ジビニルベンゼンの新規な鎖状ポリマーまたはオリゴマーが得られることを見出し特許出願を行なった(特開昭56-62808号)。

更に本発明者らは、ジビニルベンゼンを重合させるに際し、スチレン類を共存させることにより、末端に該スチレン類が導入された鎖状のポリジビニルベンゼン共重合体が得られることを見出し本発明を完成させた。

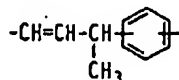
すなわち、本発明は、下記的一般式(I)から(V)で表わされる群から選ばれた 1 種または 2 種以上

一般式(V)

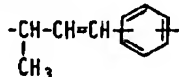


但し、上記一般式(I)から(V)において、 X は低級アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アシル基、アシルオキシ基、ヒドロキシ基もしくはハロゲン原子を被らし、 n は 0 以上の整数であり、かつ n 個の M は、それぞれ下記繰返し単位(A)または(B)である。

繰返し単位(A)



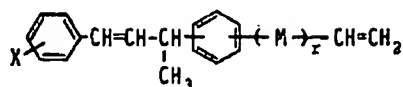
繰返し単位(B)



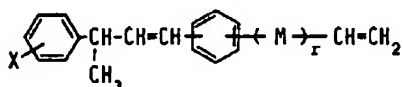
更に本発明は、スルホネートアニオンもしくは過塩素酸アニオンの存在下に、温度 -20°C から $+150^\circ\text{C}$ の範囲内でジビニルベンゼンを重合させるに際し、下記一般式(VI)で表わされるスチレン類

の化合物からなるポリジビニルベンゼン共重合体に関するものである。

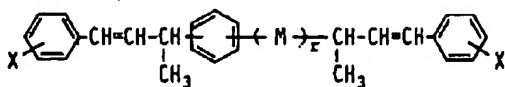
一般式(I)



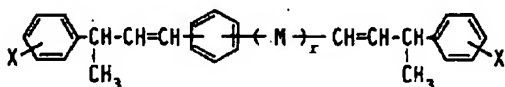
一般式(II)



一般式(III)

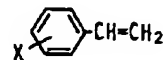


一般式(IV)



を共存させることを特徴とする前記一般式(I)から(V)で表わされる群から選ばれた 1 種または 2 種以上の化合物からなるポリジビニルベンゼン共重合体の製法に関するものである。

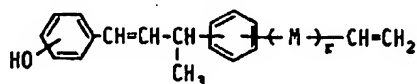
一般式(VI)



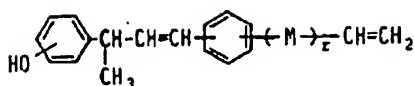
なお式中 X は前記定義と同じである。

更に本発明は、スルホネートアニオンまたは過塩素酸アニオンの存在下に、 -20°C から $+150^\circ\text{C}$ に於いて、ジビニルベンゼンを重合させるに際し、下記一般式(VI')で示されるアシルオキシスチレンを共存させて得られたポリジビニルベンゼン共重合体を加水分解することを特徴とする下記一般式(I')から(V')で表わされる群から選ばれた 1 種または 2 種以上の化合物からなるポリジビニルベンゼン共重合体の製法に関するものである。

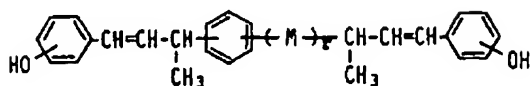
一般式(I')



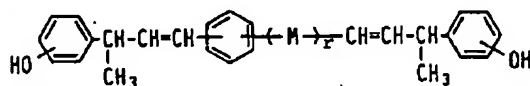
一般式(I')



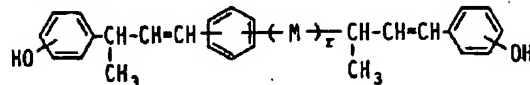
一般式(II')



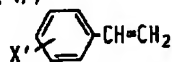
一般式(III')



一般式(IV')



一般式(V')



但し、上記一般式(I')から(V')において、X'はアシルオキシ基を表わし、xおよびMは前記定義と同じである。

また、本発明の方法に使用するスルホネートアニオンは、 RSO_3^- なる構造式で表わされる。ここでRは、フッ素原子、塩素原子、脂肪族炭化水素残基、芳香族炭化水素残基およびこれらの置換体である。前記脂肪族炭化水素残基の炭素数は1~3であり、芳香族炭化水素残基は単環もしくは二環で、炭素数が6~18のものがそれぞれ好ましい。置換体は、アルキル置換体、ハロゲン置換体等が好ましい。

スルホネートアニオンの代表的な例は次の通りである。すなわち、Rがフッ素原子の場合のフルオロ硫酸イオン、Rが塩素原子の場合のクロロ硫酸イオンがあり、Rが脂肪族炭化水素残基の場合はメタンスルホネートアニオン、エタンスルホネートアニオン、Rが芳香族炭化水素の場合には、ベンゼンスルホネートアニオン、Rが置換体の場合には、トリフルオロメタンスルホネートアニオンおよびパーフルオロエタンスルホネートアニオンなどがある。

これらのスルホネートアニオンを反応系に存在

本発明の製造方法について説明すると、原料の一つであるジビニルベンゼンとしては、p-ジビニルベンゼンおよびm-ジビニルベンゼンのいずれを用いても良く、工業的には特にこれらの異性体の混合物が有利に使用できる。また、他方の原料である前記一般式(VI)で表わされるスチレン類にはXが低級アルキル基であるものとして、o,m,p-メチルスチレン、o,m,p-エチルスチレンおよびm,p-イソプロピルスチレンなど、Xがハロゲン化アルキル基であるものとして、o,m,p-クロロメチルスチレン、m,p-ブromoメチルスチレンおよびp-より化メチルスチレンなど、またXがアシル基であるものとして、m,p-アセチルスチレンなどがあげられる。

さらに、Xがアシルオキシ基であるものとしてm,p-アセトキシスチレンなど、Xがハロゲン原子であるものとして、o,m,p-クロロスチレン、p-ブromosチレン、p-より化スチレン、そしてXがヒドロキシ基であるものとしてo,m,p-ヒドロキシスチレンなどがある。

させて反応を進行させるには、酸(RSO_3H)の形の化合物、あるいはこれらの誘導体である炭素数1~3のアルキル基(R)を有するエステル($\text{RSO}_3\text{R}'$)もしくは(RSO_2)₂Oで表わされる酸無水物の形の化合物を反応系に添加する。

スルホネートアニオン(RSO_3^-)を生成させる酸の代表的な例は、フルオロ硫酸、クロロ硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸およびパーフルオロエタンスルホン酸等である。また、エステルはこれらの酸のアルキルエステルであって、メチルエステルおよびエチルエステル等が代表的なものである。これらの酸の酸無水物は、ピロクロロ硫酸、ベンゼンスルホン酸無水物およびメタンスルホン酸無水物等が代表的なものである。もちろん酸の誘導体であるエステルおよび無水物は上記具体例の化合物のみに限定されるものではない。

本発明の製造方法においては、また、過塩素酸アニオン(ClO_4^-)の存在下でも行なうことができる。この場合、過塩素酸アニオンを生ずるような化合物をも使用することができるが、代表的な

ものは次のような化合物である。すなわち、過塩素酸(HClO_4)、過塩素酸アセチル($\text{CH}_3\text{COCIO}_4$)、過塩素酸ブチル($\text{C}_4\text{H}_9\text{COCIO}_4$)、ペンゾイルパークロレート($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCIO}_4$)等；過塩素酸のオキソニウム塩、たとえば、ジオキソレニウムパークロレート；過塩素酸のトリフェニルメチル塩、すなわち、トリフェニルメチルパークロレート($\text{Ph}_3\text{C}^+\text{ClO}_4^-$)；および過塩素酸のトロピリウム塩のトロピリウムパークロレート($\text{C}_7\text{H}_7^+\text{ClO}_4^-$)等である。

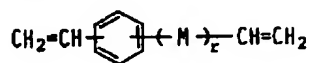
使用する触媒量(スルホネートアニオンもしくは過塩素酸アニオンの使用量)は、ジビニルベンゼン1モルに対し、0.05～100ミリモルの範囲が好ましい。この範囲外の量でも使用できるが、少量では反応に長時間を要し、また必要以上に多量の触媒を使用した場合には、触媒除去に手間を要するので経済的に不利である。

反応温度は、 -20°C から $+150^\circ\text{C}$ の温度範囲内で任意に選択することができ、反応温度がこの温度範囲から外れた場合には、後述するように側鎖

更に本発明の製造方法においては、モノマーであるジビニルベンゼンの反応系中における濃度が低い方が、式(VI)のようなポリマーを生じないので、たとえば、溶媒中のジビニルベンゼン濃度を20容量以下にして使用することが好ましい。

本発明のポリジビニルベンゼン共重合体は前記一般式(VI)で表わされるスチレン類を共存させて、ジビニルベンゼンをスルホネートアニオンまたは過塩素酸アニオンなどの酸性触媒の存在下で共重合を行なうが、ポリジビニルベンゼンのホモ重合体としては、下記的一般式(VII)で表わされる重合体があり、この末端に前記スチレン類が付加したものとして本発明の共重合体が得られる。

一般式(VII)



上式中、 C_6H_4 およびMの定義は前記と同様である。

更に、一般式(VII)のポリジビニルベンゼンの片方の末端にスチレン類が付加したものとして前記一般式(I)および(II)のポリジビニルベンゼン共重合

にビニル基を有するポリマー(VIII)が生じ、これは更に橋かけ反応を惹起し、ポリマーは溶剤に不溶性となるので好ましくない。上記より更に好ましい反応温度は $+30^\circ\text{C}$ から $+80^\circ\text{C}$ である。

本発明の反応は、溶媒の存在下で行なうことが好ましい。溶媒は一般にカチオン重合を停止させないものであればよい。溶媒の好ましい具体例としては、ベンゼン、クロロベンゼンのような芳香族化合物、*n*-ヘキサンのような飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンのような飽和脂環式炭化水素、あるいはこれらのハロゲン化合物である四塩化炭素、クロロホルム等である。もちろん本発明に使用し得る溶媒はここに具体的に例示した化合物に限定されるものではない。また、溶媒は二種類以上を混合して用いることもできる。

なお、溶媒の極性に関しては飽和脂肪族炭化水素のように極性の低いものが良く、極性の高い溶媒を用いた場合には側鎖にビニル基を有するポリマー(VIII)を生成し、橋かけ反応が起りやすい。

体、また、両端にスチレン類が付加したものとして一般式(III)～(V)のポリジビニルベンゼン共重合体が得られる。

本発明においては、スチレン類を共存させることにより共重合体を製造するが、スチレン類はジビニルベンゼンの重合当初から添加しても良い。すなわち、ジビニルベンゼンとスチレン類とを混合して共重合させても良い。また、重合の途中でスチレン類を添加しても良い。更に、ある程度ジビニルベンゼンの重合度が上昇してから、すなわち、重合反応の終期に添加しても良い。

なお、ジビニルベンゼンとスチレン類とを混合して反応させる際に、共重合体の収率を上げるためには、ジビニルベンゼンに対するスチレン類の割合を小さくすることが好ましい。すなわち、スチレン類とジビニルベンゼンの重合の相対速度にもよるが、通常はスチレン類とジビニルベンゼンとのモル比は5～0.01の範囲にすることが好ましい。

また、前記一般式(I)～(V)で表わされる本発

明の共重合体の内部二重結合は主としてトランス結合である。

従来の塩化アルミニウムなどのカチオン重合触媒を用いてジビニルベンゼンを重合すると、前記一般式(VI)のように側鎖にビニル基を有するポリマーを生ずることになる。ポリマー(VI)は側鎖にビニル基を持つために橋かけ反応を起しやすく、溶剤に不溶性になるので好ましくない。

本発明の製造方法は、スルホネートアニオンまたは過塩素酸アニオンの存在下にジビニルベンゼンを重合させるのであるが、前述のように重合温度が -20°C から $+150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲を外れるとき、モノマー濃度が高いとき、また極性溶媒を用いるときには、前記一般式(VI)の構造を有するポリマーが生成し、このポリマーは更に橋かけ反応を起すので好ましくない。

なお、ヒドロキシル基を末端の官能基として有するポリジビニルベンゼンを得る場合には、アシルオキシステレンたとえばアセトキシステレンが末端に付加したポリビニルベンゼン共重合体を製

造し、これを加水分解しても得ることができる。この加水分解は通常、温度 $10^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、 $1 \sim 4$ 時間の条件で容易に行なうことができる。

本発明のポリジビニルベンゼン共重合体は、少なくともその一端に官能基を有するので、それを反応させることによって、種々の反応中間体として利用することができる。

次に実施例により本発明を詳述する。

実施例 1

乾燥窒素中でp-ジビニルベンゼンとp-メチルステレンのベンゼン溶液に、過塩素酸アセチル($\text{CH}_3\text{COCIO}_4$)のベンゼン溶液を加え、p-ジビニルベンゼン濃度 $0.05\text{モル/}\ell$ 、p-メチルステレン濃度 $0.05\text{モル/}\ell$ 、触媒濃度 $0.2\text{ミリモル/}\ell$ の初期条件で 70°C で反応させた。反応時間5分、40分および120分でそれぞれサンプルを採取した。その後、アンモニア性メタノールで反応を停止し、減圧下に 50°C で溶媒および未反応メタノールを除去した。得られた共重合体の数平均分子量は反応時間120分のとき約800であった。

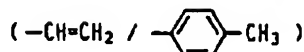
次に上記サンプルをGPCにかけその分子量分布を測定した。その結果を第1図に示す。図中、p-DVBはp-ジビニルベンゼン、p-MoSIはp-メチルステレンを示し、各曲線のピークに付した数値は重合度を示す。また、5分、40分のサンプルについてのNMRスペクトルを第2図に示す。

第1図より、反応時間の経過と共に分子量が増

加することが解る。また第2図より、モノマー転化率の高い40分のサンプルではメチル基の水素の吸収($\delta=2.2\text{ ppm}$)が大きく、そして、末端ビニル基の水素の吸収は殆ど認められず末端がp-メチルステレンのみになったことが解る。

また、ポリマーの末端の構造を確認するために、分取GPCにより二量体から五量体を分取し、それぞれのNMRスペクトルから末端基の構成割合を求めた。その結果を次の表1に示す。なおp-ジビニルベンゼン濃度 $0.075\text{モル/}\ell$ 、p-メチルステレン濃度 $0.025\text{モル/}\ell$ (p-DVB/p-MoSI $=3/1$)の反応系についても重合反応を行ないその結果も併せて示す。

表1 重合体末端基の構成比率



転化率	p-DVB / p-MeSt	重 合 度				
		2	3	4	5	全体
約 50%	1/1	1.06	0.88	0.90	0.97	0.95
	3/1	3.07	2.47	2.55	2.82	2.76
約 100%	1/1	0.08	0.10	0.08	0.07	0.10
	3/1	0.12	0.22	0.23	0.24	0.24

実施例 2

p-ジビニルベンゼン 0.025モル/ℓと p-アセトキシスチレン 0.075モル/ℓのベンゼン溶液を実施例 1と同様にして反応させた。反応時間 120 分では転化率 100%であった。このポリマーの NMR スペクトルを第 3 図に示す。また、分取 GPC により二量体から五量体を分取し、その末端基を調べたところ、末端基はすべてアセトキシ基であって、ビニル基は認められなかった。また、得られた共

独重合させたのち、p-アセトキシスチレンを添加して共重合させた。

すなわち、乾燥窒素中で p-ジビニルベンゼンの 0.05モル/ℓのベンゼン溶液に、過塩素酸アセチルの 0.20ミリモル/ℓのベンゼン溶液を加え、70°C で 20 分間反応させた。次に p-アセトキシスチレン (AcOSt) を 0.05モル/ℓ加えて反応させた。この反応の時間-転化率の関係は第 6 図のようであった。また、p-アセトキシスチレンを添加する前のポリジビニルベンゼン(A)と反応終了後の共重合体(B)とについて GPC により分子量分布を測定した結果をそれぞれ第 7 図および第 8 図に示す。次にポリジビニルベンゼン(A)、共重合体(B)について NMR スペクトルを第 9 図および第 10 図にそれぞれ示す。なお、ポリジビニルベンゼンの数平均分子量は約 2000 であった。

NMR スペクトルの結果から、共重合体(B)では末端ビニル基が殆ど消失し、末端アセトキシ基が認められた。また、これらの結果より、末端にアセトキシスチレンが導入されたことが確認された。

重合体の数平均分子量は約 500 であった。

次にこの共重合体を 1,4-ジオキサンの溶媒中で、4 時間かけて加水分解したところ、末端がヒドロキシル基であるポリマーが得られた。このポリマーの NMR スペクトルを第 4 図に示す。第 3 図の NMR スペクトルと比較すると末端メチル基の吸収が消失し、代わりにヒドロキシル基の水素の吸収が現われていることが解る。

実施例 3

p-ジビニルベンゼン 0.05モル/ℓ、p-クロロメチルスチレン 0.05モル/ℓのベンゼン溶液を実施例 1と同様にして反応させた。反応時間 120 分では転化率 100%であった。このポリマーの NMR スペクトルを第 5 図に示す。また分取 GPC により分取した二量体から五量体について NMR スペクトルにより末端基を測定したところ、ビニル基は認められずすべてクロロメチル基であった。なお、得られた共重合体の数平均分子量は約 1000 であった。

実施例 4

本実施例では、p-ジビニルベンゼンを一度単

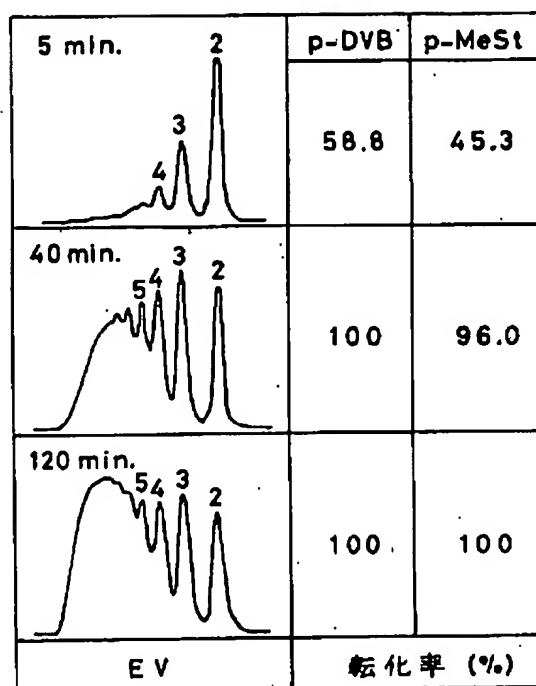
実施例 5

実施例 1と同様の反応条件において、p-ジビニルベンゼン 0.05モル/ℓ、p-クロロスチレン 0.05モル/ℓのベンゼン溶液を用いて反応させた。反応時間 120 分で転化率 100%であった(数平均分子量約 1000)。このポリマーの NMR スペクトルは、メチル基の水素が存在しないこと以外はほぼ第 2 図のものと同じであった。また分取 GPC により分取した二量体から五量体について元素分析を行なった結果、オリゴマー 1 分子に 2 個の塩素原子が存在し、100%の収率で両端に塩素原子の導入されたオリゴマーが合成されたことが認められた。

実施例 6

p-ジビニルベンゼン 0.025モル/ℓ、p-アセトキシスチレン 0.075モル/ℓのモノマー濃度およびトリフルオロメタンスルホン酸 (CF₃SO₃H) 0.10ミリモル/ℓの初期条件で、70°C で 120 分間ベンゼン中で反応させた。得られたポリマーの数平均分子量は 500 であり、その NMR スペクトルは実施

第 1 図

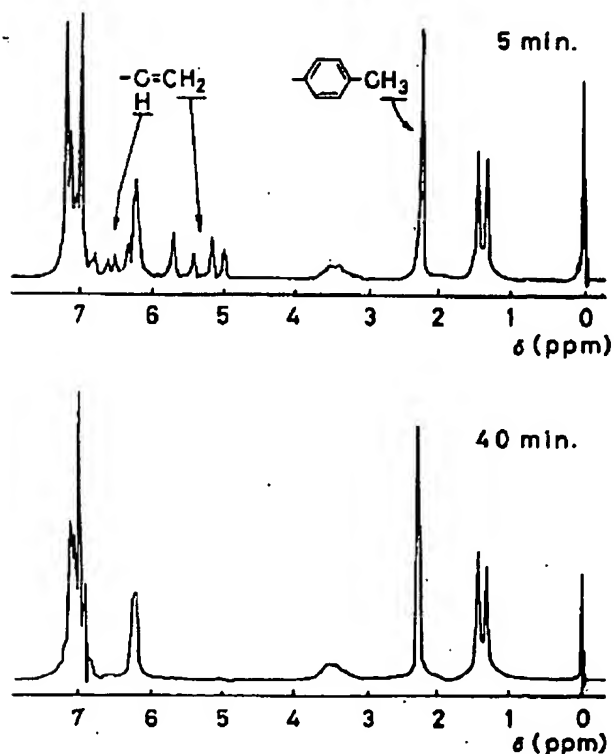


4. 図面の簡単な説明

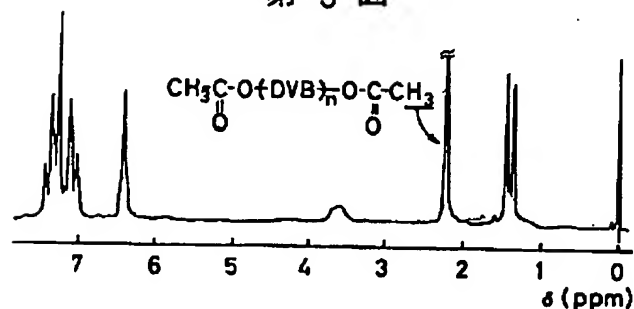
第 1 図、第 7 図および第 8 図は GPC のチャートであり；第 2 図、第 3 図、第 4 図、第 5 図、第 9 図および第 10 図は NMR のスペクトルであり、また第 6 図は転化率(%)と時間(分)の関係を示すグラフである。

特許出願人 東 村 敏 正
代 理 人 弁 理 士 前 島 肇

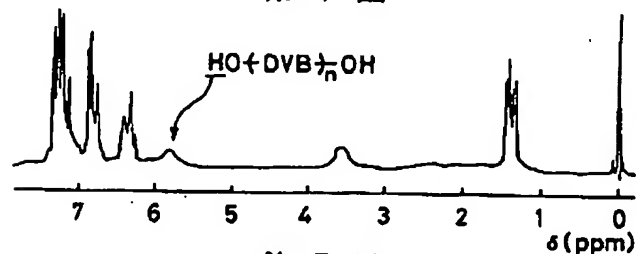
第 2 図



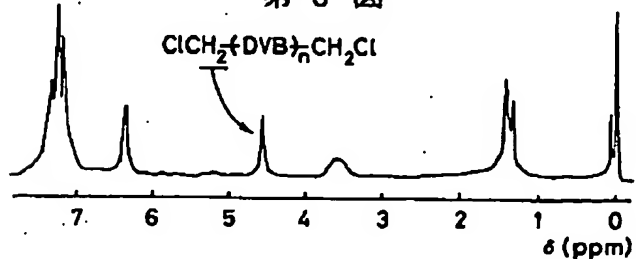
第 3 図



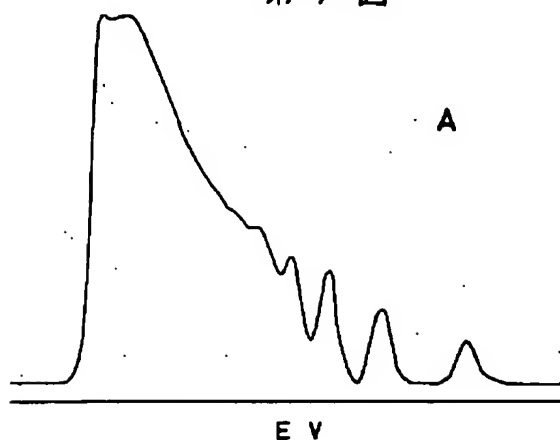
第 4 図



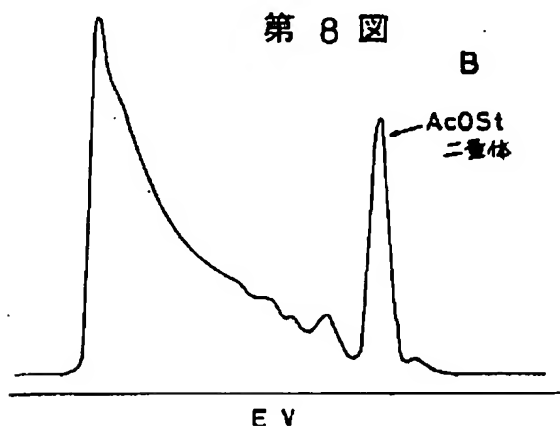
第 5 図



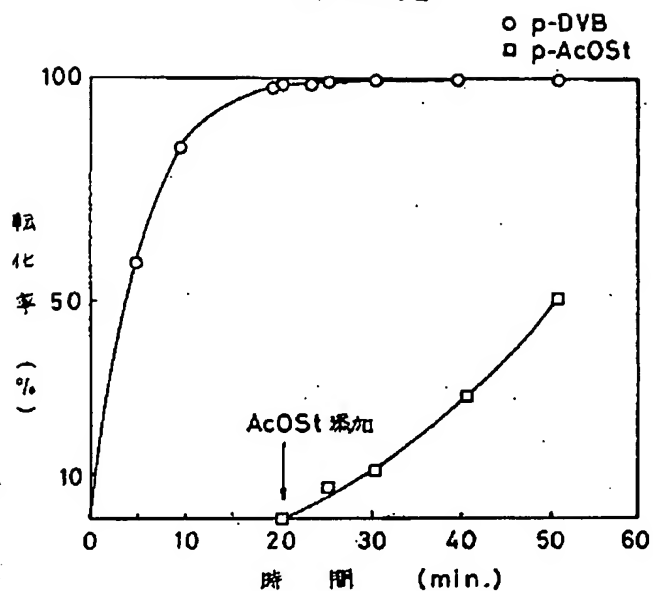
第7図



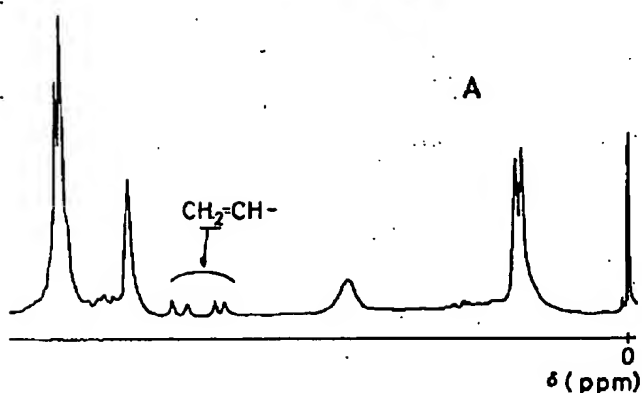
第8図



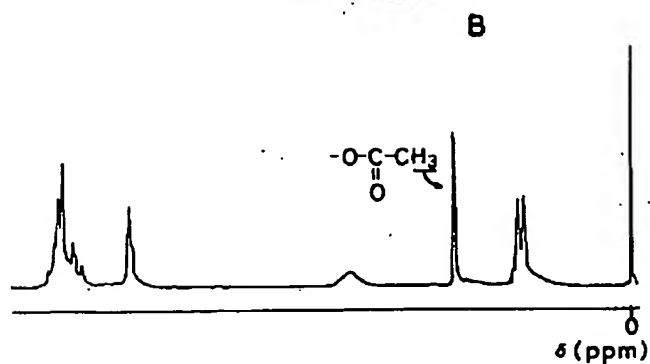
第6図



第9図



第10図



手続補正書

昭和56年12月19日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1. 事件の表示

昭和56年 特許願第174989号

2. 発明の名称 ポリジビニルベンゼン共重合体
およびその製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
氏名(名称) 東村 敏 延

4. 代理人 〒110 電話 03(841)5861 番

住所 東京都台東区上野7丁目11番7号 川村ビル
氏名 (8303) 弁理士 前 島 肇

5. 補正命令の日付 (自発)

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄および
発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

別紙の通り



補 正 の 内 容

明細書を以下の通り補正する。

1. 特許請求の範囲の欄を別紙の通り補正する。
2. 発明の詳細な説明の欄を以下の通り補正する。

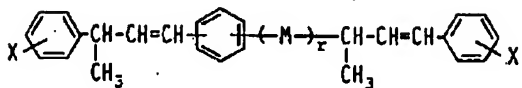
(イ) 第14頁、一般式(V)の次の行の「前記定義と同じである。」の次に「但し、ヒドロキシル基を除く。」を加入する。

(ロ) 第16頁、下から3行目から最下行の「、そしてXが……ヒドロキシステレン」を削除する。

(ハ) 第23頁、最下行の「ポリビニルベンゼン」を「ポリジビニルベンゼン」と訂正する。

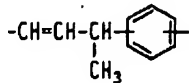
(ニ) 第24頁、第1行の「加水分解しても」を「加水分解することによって」と訂正する。

一 般 式 (V)

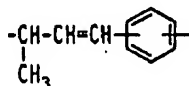


但し、上記一般式(I)から(V)において、Xは低級アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アシル基、アシルオキシ基、ヒドロキシル基もしくはハロゲン原子を表わし、xは0以上の整数であり、かつx個のMは、それぞれ下記繰返し単位(A)または(B)である。

繰返し単位(A)



繰返し単位(B)



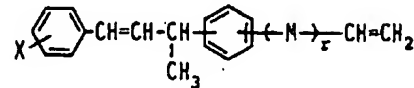
(2) 前記ポリジビニルベンゼン共重合体中の二重結合が主としてトランス結合である特許請求の範囲第1項記載のポリジビニルベンゼン共重合体。

(3) 前記ポリジビニルベンゼン共重合体中のジビニル

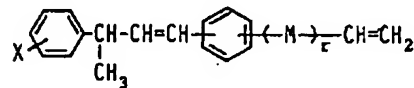
2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(I)から(V)で表わされる群から選ばれた1種または2種以上の化合物からなるポリジビニルベンゼン共重合体、

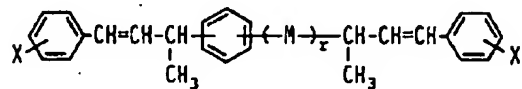
一般式(I)



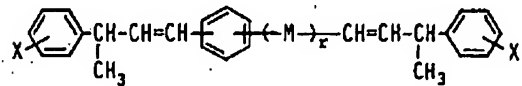
一般式(II)



一般式(III)



一般式(IV)



ルベンゼン単位がp-置換ジビニルベンゼン単位および/またはm-置換ジビニルベンゼン単位である特許請求の範囲第1項または第2項記載のポリジビニルベンゼン共重合体。

(4) 前記Xがメチル基である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体。

(5) 前記Xがクロロメチル基である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体。

(6) 前記Xがアセトキシ基である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体。

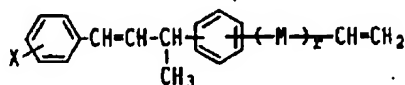
(7) 前記Xが塩素原子である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体。

(8) 前記Xがアセチル基である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体。

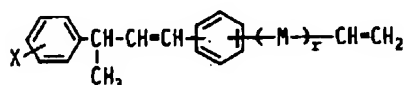
(9) スルホネートアニオンまたは過塩素酸アニオン

の存在下に、 $-20^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$ において、ジビニルベンゼンを重合するに際し、下記一般式(V)で示されるステレン類を共存させることを特徴とする、下記一般式(I)から(V)で表わされる群から選ばれた1種または2種以上の化合物からなるポリジビニルベンゼン共重合体の製法。

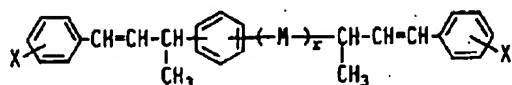
一般式(I)



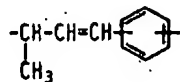
一般式(II)



一般式(III)



繰返し単位(B)



(10) 前記ポリジビニルベンゼン共重合体の二重結合が主としてトランス結合である特許請求の範囲第9項記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製法。

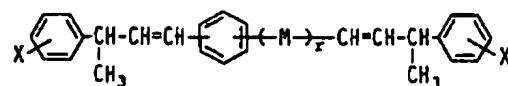
(11) 前記ジビニルベンゼンがp-ジビニルベンゼンおよび/またはm-ジビニルベンゼンである特許請求の範囲第9項または第10項記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製法。

(12) 前記一般式(V)で示されるステレン類がメチルステレンである特許請求の範囲第9項ないし第11項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製法。

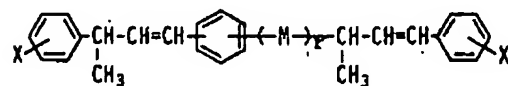
(13) 前記一般式(V)で示されるステレン類がクロロメチルステレンである特許請求の範囲第9項ないし第11項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製法。

(14) 前記一般式(V)で示されるステレン類がアセトキシステレンである特許請求の範囲第9項ないし

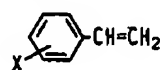
一般式(IV)



一般式(V)

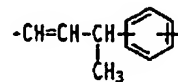


一般式(VI)



但し、上記一般式(I)から(VI)において、Xは低級アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アシル基、アシルオキシアルキル基もしくはハロゲン原子を要し、xは0以上の整数であり、かつ1個のMは、それぞれ下記繰返し単位(A)または(B)である。

繰返し単位(A)



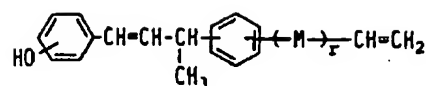
第11項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製法。

(15) 前記一般式(VI)で示されるステレン類がクロロステレンである特許請求の範囲第9項ないし第11項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製法。

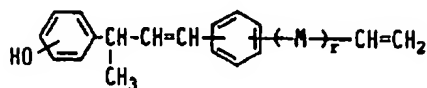
(16) 前記一般式(VI)で示されるステレン類がアセチルステレンである特許請求の範囲第9項ないし第11項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製法。

(17) スルホネートアニオンまたは過塩素酸アニオンの存在下に、 $-20^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$ において、ジビニルベンゼンを重合するに際し、下記一般式(VI')で示されるアシルオキシステレンを共存させて得られたポリジビニルベンゼン共重合体を加水分解することを特徴とする下記一般式(I')から(V')で表わされる群から選ばれた1種または2種以上の化合物からなるポリジビニルベンゼン共重合体の製法。

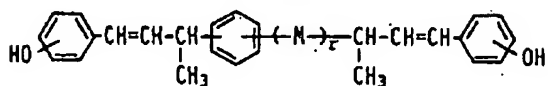
一般式 (I')



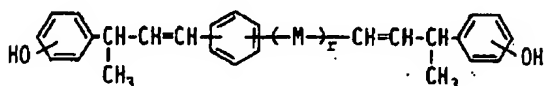
一般式 (II')



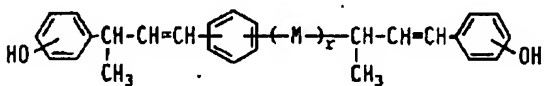
一般式 (III')



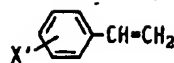
一般式 (IV')



一般式 (V')

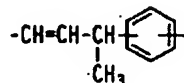


一般式 (VI')

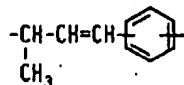


但し、上記一般式 (I') から (V') において、X' はアシルオキシ基を渡わし、x は 0 以上の整数であり、かつ x 個の M は、それぞれ下記繰返し単位 (A) または (B) である。

繰返し単位 (A)



繰返し単位 (B)



(18) 前記ポリジビニルベンゼン共重合体中の二重結合が主としてトランス結合である特許請求の範囲第17項記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製法。

(19) 前記ジビニルベンゼンが p-ジビニルベンゼンおよび/または m-ジビニルベンゼンである特許請求の範囲第17項または第18項記載のポリジビニル

ルベンゼン共重合体の製法。

(20) 前記アシルオキシステレンがアセトキシステレンである特許請求の範囲第17項ないし第19項のいずれかに記載のポリジビニルベンゼン共重合体の製法。